

22335A/12	A93 L02 (A12)	KURS 06.06.74 *J5 0155-524	A(3-C3, 4-B7, 4-C4A, 7-A1, 12-R1) L(2-D10).	340
KURARAY KK 06.06.74-JA-064222 (15.12.75) C081 Pitch compsn. with improved toughness, for paving - contains elastomeric styrene-isoprene copolymer	Elastomeric styrene-isoprene copolymer (isoprene 40-95 wt. %) and styrene-isoprene copolymer (isoprene 5-85 wt. %) are mixed in a 1-20:1 ratio; the mixt. is added to pitch to 0.5 wt. %. The prod. has high workability and highly improved toughness and tenacity and is useful for paving. In an example, 100 pts. straight asphalt (80-100) was heated at 140°C and to this was added 3 pts. of a mixt. contg. styrene-isoprene copolymer rubber latex (styrene 30 and isoprene 70%) 9 pts. and styrene-isoprene copolymer latex (styrene 90 and isoprene 10%) 1 pt. The mixt. was then heated at 160°C for 1 hr. and was applied. Softening point, toughness and tenacity of the product were 51°C, 68kg/cm, and 35kg/cm., resp. whereas those of straight asphalt were 45.5°C, 30kg/cm. and 0 kg/cm., resp.			J50155524

JA 0155524
DEC 1975

142

106

50-12-1975

(19) 日本国特許庁

(2,000円)

特許願

昭和 49 年 6 月 6 日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

イソブレン共重合体で変性された歴青組成物

2. 発明者

岡山県倉敷市酒津 1660
ラジカルサカヌシラノケンジ
白野健二 (ほか1名)

3. 特許出願人

倉敷市酒津1621番地
(108) 株式会社クラレ
代表取締役 仙石 裕

4. 代理人

東京都中央区日本橋3丁目10番5号
德力ビル 株式会社クラレ 内
電話 東京 03(271)1321(代表)
(6747) カル士 本多 堅

49-064222

明細書

1. 発明の名称

イソブレン共重合体で変性された歴青組成物

2. 特許請求の範囲

乳化重合により得られたイソブレン含量 40 ~ 95 重量 % のステレン-イソブレン共重合ゴムとイソブレン含量が 5 ~ 85 重量 % のイソブレン系共重合体とを 20 : 1 ~ 1 : 5 の重量比で歴青に対して 0.5 重量 % 以上含有することを特徴とするイソブレン共重合体で変性された歴青組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はイソブレン共重合体で変性された歴青組成物に関する。

アスファルト・タルなどの歴青を道路舗装材、ルーフィング材、各種の被覆材、接合材などに使用することは古くから行われており、この場合、歴青またはこれと骨材、充填材などとの混合物の感温性を低下させると共に接着力、低温特性、耐摩耗性などの1つ以上の性質を改良するためにゴムを含有させることも一般に実施されている。た

(1)

-145-

(2)

公開特許公報

⑪特開昭 50-155524

⑬公開日 昭 50.(1975) 12.15

⑫特願昭 49-64222

⑭出願日 昭 49.(1974) 6. 6

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6946 46

⑫日本分類

22 D42

⑬Int.C12

C08L 95/00//
(C08L 95/00
C08L 9/06)

とえば、舗装用アスファルトにゴムを混入すると、アスファルトの有する感温性は低下し、骨材との付着性、摩耗に対する抵抗性が増大し、さらに耐摩耗性が付与されるなどアスファルト舗装の性質が著しく改善されるのみならず高温時の形態安定性も向上する。従来このような改質歴青組成物の製造のためには主として、天然ゴム(以下、これをNRと記す)またはステレン-ブタジエン共重合ゴム(以下、これをSBRと記す)が使用されている。これらは近年ラテックス状で用いられることが多くなつてきているが、NRラテックスをアスファルトへ添加混合すると一時的に系全体がゲル化したように高粘度となり、混練にあたつてかなりの困難を伴う。また通常NRラテックスには安定化のためにアンモニアが添加されているので、このアンモニアが歴青組成物製造時に気化し大気を汚染する。アンモニア無添加のNRラテックスも歴青への混合溶解時に腐敗臭が生じ、大気を汚染する。しかも、NR含有アスファルト組成物を舗装に使用する場合には、ゲル除去のための加熱

(1)

混合による性能の低下を補うために硫黄による加硫が必要であり、これも亜硫酸ガスの発生を伴い作業環境を悪化せしめる。また安定して同質の NR ラテックスが得られにくいという欠点もあり NR 含有歴青組成物に代替しうるもののが望まれている。

SBR ラテックスの場合には、NR の場合のような臭気の問題はない。しかも安定して同質の SBR ラテックスが製造されるという長所もある。しかしながら、SBR ラテックスは歴青へ添加混合する場合に凝固しやすく組成物中に粒状物を生じやすい。そのため SBR 含有歴青組成物を得るために厳密な温度管理が必要である。SBR が均一に溶解したアスファルト組成物であつても長時間、高温度下に保持されると組成物全体がゲル化しポンプによる輸送が困難となる。このため、SBR はプレミックスのゴム変性歴青組成物には適さない。こういう欠点があるので、SBR ラテックスは、アスファルト合材を製造するプラントにおいて添加するプラントミックス法によつて歴青への添加が行

(8)

一にアスファルトへのゴム成分の溶解性が増し、混合溶解が容易になること、第二に溶解過程およびその後の加熱の間にゴムが架橋して起こるトラブルすなわち小さな凝固物の生成およびそれに伴うゴム含有アスファルトの性能低下が防止できること、第三にアスファルトへのゴム成分の溶解後施工までの高温での貯蔵時に生じる全体のゲル化がなくなること、第四にゴムアスファルトとしてのタフネスおよびテナシティの向上、第五に施工時のゴムアスファルトの粘度が低下し作業性が向上すること、さらに施工後のゴムアスファルトの劣化に基づく硬化現象が緩和されることなどがある。また NR ラテックスを用いる場合に比べると本発明の効果は、第一に歴青へのゴム成分の溶解性が顕著にすぐれること、第二に溶解過程および施工までの高温での保存期間中におけるゴム分子の主鎖の切断がはるかに少ないと、第三に硫黄による加硫を通常必要としないこと、第四に施工時のゴムアスファルトの粘度が低下し作業性が向上すること、第五にゴムアスファルトのタフネス

(5)

特開 昭50-155524 (2)
なわれている。この方法は、ゴム添加の効果が十分に現れにくいので多量のゴムを添加する必要があり、コスト高になるのみならず、プラントミックスによるゴム含有アスファルト組成物を用いた合材は舗設時にゴムタイヤに付着しやすく糸引きを示し作業性が悪い。上に述べたように、従来のゴム含有歴青組成物には多くの欠点が残されており、この改良が望まれていた。

本発明者らは、従来のゴム含有歴青組成物における前述のごとき諸問題を解決するために色々研究を重ねた結果、乳化重合より得られたイソブレン含量 4.0 ~ 9.5 重量% のステレン-イソブレン共重合ゴムとイソブレン含量が 5 ~ 8.5 重量% のイソブレン系共重合体とを 10 : 1 ~ 1 : 1 の重量比で、歴青に対し 0.5 重量% 以上含有せしめると以下に詳述する種々の予期せぬ効果が発現することを見出し本発明に至つた。

本発明の主な効果は、ゴム含有アスファルト組成物で代表して述べると、ゴム成分としてブタジエン系ゴムラテックスを用いる場合に比べて、第

(4)

およびテナシティーが向上すること、第六に施工後のゴムアスファルトの劣化に基づく軟化現象およびペルつき現象が防止できることなどがある。

上述のごとき諸効果の一部は、乳化重合より得られたイソブレン含量 4.0 ~ 9.5 重量% のステレン-イソブレン共重合ゴム (以下 SIR と記す) のみを、歴青に添加することによつても現われるが、イソブレン含量が 5 ~ 8.5 重量% のイソブレン系共重合体を併用すると、さらに次のような効果が現われた。すなわち、イソブレン含量が少ないイソブレン系共重合体は一般にガラス転移温度が高く、この共重合体を併用することによつて歴青組成物の強度がより大きくなること、組成の異なる二種あるいは二種以上のイソブレン共重合ゴムとイソブレン系共重合体を使用することによつて、少ない添加量で、目的にそつた性能を備えた歴青組成物を容易に製造できることなどである。

本発明に使用する SIR ラテックスは 4.0 ~ 9.5 重量% のイソブレンを含有したものであればよい。

しかし、ラテックス粒子内が過度に架橋したもの

-146-

(6)

は溶解時間が長くなるので、トルエン不溶部の含量は0~15重量%であることが好ましく、得られる歴青組成物の性能面からは、トルエン可溶部のトルエン中30℃で測定した極限粘度が1.2 (dl/g) 以上であるステレン-イソブレン共重合ゴムであることが好ましい。

共重合ゴムの構成要素としてステレンを含有させることの利点は、ゴムの耐候性を良くすること、ガラス転移温度をゴム含有歴青組成物の使用目的に合せて調節しうること、アスファルトなどへのゴム成分の溶解性をよくすること、重合中のゴムの過度のゲル化を防止できることなどにある。なお本発明に用いる共重合ゴムにおいては所望によりステレンモノマーの一部の代りに、他の共重合可能なモノマーの少量を使用してもよい。これらの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸などがあり、これらの酸モノマーを全ゴムに対して5重量%あるいはそれ以下(好ましくは2重量%以下)の少量用いることにより、歴青に対する共重合ゴムの溶解性を大幅に

(7)

の共重合体、(メタ)アクリロニトリル系モノマーとイソブレンとの共重合体などがあげられるが、具体的には、ステレン-イソブレン共重合体、メタクリル酸メチル-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体などが好適である。これらの共重合体にも、ステレン-イソブレン共重合ゴムの場合と同様に、親水性基を有するモノマー、たとえば酸モノマー、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート系モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが少量共重合されていてもよい。上述の共重合体は一種あるいは二種以上混合して使用してもよい。

歴青に対する、ステレン-イソブレン共重合ゴムとイソブレン系共重合体の全体の添加量は、用いる歴青の組成、得られる組成物の用途などに応じて、広い範囲にわたって適宜に選択することができる。一般には、歴青に対して0.5重量%以上添加することにより実質的に添加の効果が発現するが、歴青組成物の性能とコストを考慮すると1~50重量%添加するのが好ましい。作業性の上

(9)

-147-

特開昭50-155524 (3)

損なうことなく、共重合ゴムラテックスの安定性を増加させよう。しかも、この場合、所望により酸化亜鉛、酸化マグネシウムなどの金属酸化物などによる架橋が可能となる長所も生ずる。共重合ゴムラテックスの安定性を増すという意味でヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの親水性基を有するモノマーを同様に少量用いることもできる。その他にアクリレート類、メタクリルレート類、アクリロニトリルメタクリロニトリルなどのモノマーを全ゴムに対して5重量%を越えない範囲で使用することは差し支えない。

本発明においてSIRと併用されるイソブレン系共重合体とは、イソブレン含量が5~35重量%のイソブレンと共重合可能なモノマーとイソブレンとの共重合体のこと、たとえばステレンで代表されるステレン系モノマーとイソブレンとの共重合体、(メタ)アクリル酸メチルで代表される(メタ)アクリレート系モノマーとイソブレンと

(8)

からこれらはラテックスとして添加するのが好ましい。

ステレン-イソブレン共重合ゴムとイソブレン系共重合体との組成は $\frac{20}{8} : \frac{1}{1} : \frac{1}{5}$ の範囲が好ましい。イソブレン系共重合体の量がこれより少くなると、組成物の強度を高める効果が少なくなるし、これ以上に多くなると歴青組成物の性能が低下するので望ましくない。より好ましいのは4:1~2:1の範囲である。

本発明の歴青組成物は歴青、ステレン-イソブレン共重合ゴム、およびイソブレン系共重合体以外に用途に応じて砂利、砂、砕石などの骨材、石粉、石灰、クレー、セメントなどのフィラー、顔料、染料、天然または合成樹脂など適宜の添加物を含有するものであることができる。

本発明のゴム含有歴青組成物は、ゴム含有道路舗装用アスファルト組成物を例にとて説明すれば、たとえば次のような方法によつて製造することができる。その一例として、あらかじめアスファルトを加熱しておき、これに所定量の前記のフ

(10)

テックスを添加し加熱混合してゴム含有アスファルト組成物となし、これを骨材やフィラーに混合して道路舗装用アスファルト組成物とする方法がある。ゴム含有アスファルト組成物の製造温度は、アスファルトが混練できる粘度を示すに足る程度であることが必要であり、混練の容易さおよび水分の蒸発し易さなどの点から、適当に高い方が好ましく、具体的には100～180℃の範囲の温度が好適である。180℃を越えるとアスファルトの劣化が顕著となり、得られるゴム含有アスファルト組成物の性能が十分でなくなる。

別法として、アスファルトを加熱しこれに骨材、フィラーを添加混合しておき、その後に、ゴムラテックスを添加混合して、舗装用アスファルト組成物を製造する方法もある。

歴青として、アスファルトのかわりに、またはアスファルトと共にタルトおよび／またはビッチのごとき他の歴青を用いた舗装用組成物を製造する場合、任意の歴青を用いて、ルーフィング材、被覆材、接合材などの用途に適するゴム含有歴青

(11)

成物が得られた。ストレートアスファルトの針入度(25℃)は85で軟化点は45.5℃で、ベンソン法で測定したタフネスおよびテナシティがそれぞれ30 kPa·cmと0 kPa·cmであつたが、イソブレン共重合体で変性することによって得られたアスファルト組成物は針入度(25℃)が69、軟化点が51℃、タフネスおよびテナシティが68 kPa·cmと85 kPa·cmで、性能が大きく向上していた。

実施例2～4

実施例1で用いたものと同様のストレートアスファルト100部に、ステレン-イソブレン共重合ゴムラテックス(ステレン15%、イソブレン85%)とステレン-イソブレン共重合体ラテックス(ステレン85%、イソブレン15%)とを混合比をかえて全体で8部となるように添加して150℃で加熱混合して水分を除去し、ついで165℃で45分間攪拌したところ、均一なアスファルト組成物が得られた。製造中に悪臭や小さな凝固物が生ずることも、ゲル化を起こすこともなかつた。骨材、充填材にアスファルト組成物を添加し

(18)

特開昭50-155524 (4)
組成物を製造する場合にも、前述のゴム含有道路舗装用アスファルト組成物を製造する場合に準じた方法を採用することができる。

以下に実施例をあげて、本発明をさらに具体的に説明する。なお組成物の強度的な性能は、ベンソン氏の方法によつて測定されるタフネスおよびテナシティを用いて比較した。実施例中の部および%はいずれも重量基準の量を意味する。

実施例1

ストレートアスファルト(80-100)100部を140℃に加熱しておき、攪拌しながら、ステレン-イソブレン共重合ゴムラテックス(ステレン80%、イソブレン70%、トルエン可溶部の極限粘度がトルエン中80℃で1.5(dL/g)とイソブレン含量10%でステレン含量90%のステレン-イソブレン共重合体ラテックスを9:1に混合したもの8部を添加し、加熱混合した。水分が除去された後、160℃に昇温して1時間混練を行なつた。混練中に悪臭を発生することも微細な凝固物を生じることもなく均一なアスファルト組

(12)

て合材となしたが糸引きがなく作業性も良好であった。

表2に性能を測定した結果を示す。

表 2

実施例	組成(部)			アスファルト組成物物性			
	ストレート アスファルト	SIR ラテックス	ステレン-イソブレン 共重合体ラテックス	針入度 (25℃)	軟化点 (℃)	タフネス (kPa·cm)	テナシティ (kPa·cm)
2	100	27	0.8	70	51	69	87
3*	100	2.0	1.0	69	51	71	80
4**	100	1.5	1.5	68	52	72	24

ラテックスの添加量は固形分基準である。

* SIR中のジエン成分には5重量%のタジエンが含まれて11%。
**ステレン-イソブレン共重合体中のジエン成分中20重量%のジエンが含まれて11%。

実施例5

ストレートアスファルト(針入度80-100)100部に対して、40部のSIRゴムラテックス(実施例2で用いたラテックス)とステレン-イソブレン共重合体ラテックス(実施例2で使用したもの)とを150℃で添加混練した。水を蒸発せしめた後165℃で1時間混練したところ均質なアスファルト組成物が得られた。一部をトルエンに

(14)

溶解したところ、実質上ゲルは存在しなかつた。

特開 昭50-155524 (5)
表 8

これを細分して160℃のストレートアスファルトに添加し、イソブレン共重合体の合計量が3%になるように調節した。その後、160℃で1週間加熱したがゲル化はおこらなかつた。製造中および貯蔵中に悪臭も生じなかつた。しかも製造直後と1週間後の性能にはほとんど差異が認められなかつた。すなわち1週間加熱後の性能のうちタフネス、テナシティを示せばそれぞれ70N·cmと29N·cmである。

実施例 6

実施例1で用いたSIRラテックスと各種のイソブレン共重合体とを1:1の割合で混合したラテックスをストレートアスファルト(針入度80-100)100部に2部添加して実施例1と同様にしてアスファルト組成物を得た。得られた組成物の性能を表8に示す。

表8には、参考のために天然ゴムラテックスとステレン-ブタジエン共重合ゴムラテックスとを用いたアスファルト組成物の性能を記した。

(15)

実施例	イソブレン共重合体組成(%) ^{*1}					ゴムアスファルトの性能			
	I P	MMA	A N	S t	A A	針入度	軟化点	タフネス	テナシティ
6	80	-	-	68	2	74	49	57	28
7	80	70	-	-	-	75	49	58	24
8	30	-	70	-	-	75	49	58	28
9	20	80	-	-	-	74	49.5	59	22
10	20	78	-	-	2	74	49.5	59	22
参考例1 天然ゴムラテックス 2部添加						76	48	51	16
参考例2 SBR(ロードスター) ^{*2} 2部添加						78	47	51	18

SIRはIP/St=70/80

*1 I P:イソブレン、MMA:メタクリル酸メチル、A N:アクリロニトリル、S t:ステレン、A A:アクリル酸

*2 道路用SBRラテックス 日本ゼオン製

特許出願人 株式会社コラレ

代理人 弁理士 本多堅

(16)

5. 添付書類の目録

- (1) 副 本 1通
- (2) 明 細 書 1通
- (3) 委 任 状 1通

6. 前記以外の発明者

タラシキシサカズアキニ
岡山県倉敷市酒井青江 2047-1

タコタカズアキニ
迫田和之